第 28 卷　第 5 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.28　No.5
2016年 9 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Sep.　2016

低合金钢在模拟酸性土壤中的耐蚀性研究

黄 涛　陈小平　王向东　苏 航　李向阳

钢铁研究总院工程用钢研究所 北京 100081

摘要: 用硅藻土模拟酸性土壤,对两种接地网材料用的实验钢进行室内加速腐蚀实验。通过实验室埋片腐蚀实验、激光拉曼光谱和电化学方法研究其在模拟酸性土壤中的耐蚀性。结果表明,两者的腐蚀速率呈现先升后降的趋势;Q235钢的腐蚀失重明显大于低合金A钢的,且两者的腐蚀速率相差近一倍,腐蚀形貌由局部腐蚀逐渐发展为全面腐蚀;腐蚀产物均出现分层结构,外锈层成分大致相同,主要为α-FeOOH,Fe_3O_4,Fe_2O_3和γ-FeOOH,内锈层成分差别较大,低合金A钢中保护性锈层α-FeOOH所占比例大。Tafel极化曲线测试表明,低合金A钢的自腐蚀电位更正,腐蚀电流密度更小。

关键词: 模拟酸性土壤　低合金钢　腐蚀产物　耐蚀性

中图分类号: TG172.4　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2016)05-0468-07

Corrosion Resistance of Low Alloy Steel in Simulated Acid Soil

HUANG Tao, CHEN Xiaoping, WANG Xiangdong, SU Hang, LI Xiangyang

Department of Structural Steel, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

Abstract: The corrosion behavior of two low alloy steels, as candidate materials for grounding net, was investigated by indoor corrosion test in a simulated acid soil by means of mass loss method, scanning electron microscopy, electrochemical measurement and Raman spectra. The results showed that the corrosion rate of the two steels went up in the initial stage and then slow down; the corrosion mass loss of Q235 steel was larger than that of A steel; and correspondingly they suffered from local corrosion and then turned to general corrosion. The two steels formed bi-layered corrosion products, of which the outer portions all consisted of α-FeOOH, Fe_3O_4, Fe_2O_3 and γ-FeOOH, how ever the inner portions were large different, the concentration of α-FeOOH in the inner protective layer of the A steel was higher than that of the Q235 steel. Tafel polarization curves indicated that the A steel possessed much positive corrosion potential with smaller corrosion current density in contrast with the Q235 steel.

Key words: simulated acid soil, low alloy steel, corrosion product, corrosion resistance

1 前言

接地网装置主要由钢铁材料和铜质材料制造而成,是保证电力设备和人身安全的重要装置。由于长期处于土壤环境中,易受到土壤介质中酸、碱物质的化学作用、电化学作用而产生腐蚀,遭受破坏。其中酸性土壤是一种较强腐蚀性的土壤,如华南大部分地区的红土壤。随着土壤腐蚀研究工作的进一步开展和酸性土壤区域在埋地的油、气、水管道,以及光纤、电缆等建设需要,研究金属酸性土壤腐蚀的工作也日益重要[1,2]。

目前,研究土壤腐蚀的实验方法主要有室外现场埋设和室内模拟实验两类。室外现场埋设虽能在一定时期得到一定区域内土壤腐蚀性较为客观真实

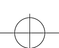
定稿日期: 2016-02-26

基金项目: 陕西省电力科学研究院项目 (2012037) 资助

作者简介: 黄涛,男,1988年生,博士生

通讯作者: 黄涛,E-mail: jxgahuangtao@126.com,研究方向为钢铁材料的自然环境腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.390



的数据，但存在实验周期长，无法得到土壤腐蚀动态信息等缺点。室内模拟加速实验具有缩短实验周期的特点，常用方法有强化介质法、电偶加速法、电解失重法、间断极化法和干湿交替法等[3]。此外，这些实验的腐蚀介质是原地取样，或是配置与原地土壤理化性质一致的模拟溶液。硅藻土因具有质轻、孔隙度大、比表面积大、吸附性强等优良性能[4]，使其具备作为土壤腐蚀介质，可以模拟各种地区不同理化性质土壤，实现实验室加速腐蚀的目的，快速评价不同材料土壤腐蚀性能。

本文采用室内模拟加速实验的方法[5]，以硅藻土为腐蚀介质，加入去离子水和各种无机盐离子并以 H_2SO_4 调节土壤 pH 值，得到酸性模拟土壤。在湿热箱中恒温、恒湿、土壤恒含水量条件下，选取常用接地网材料Q235钢以及一种实验室冶炼合金A钢进行土壤腐蚀实验，研究其在土壤中的腐蚀行为和规律，为接地网材料在选材和防护上提供参考依据。

2 实验方法

以我国典型酸性土壤—鹰潭土壤的理化数据为依据[6]，采用20~40目和200目两种规格的白色硅藻土模拟土壤介质。其主要成分为含90%以上 SiO_2。将粗细硅藻土按重量比6∶4搅拌混合作为腐蚀介质；根据实验预设的40%的含水量，先用去离子水和分析纯化学试剂配置溶液，后用 H_2SO_4 调节溶液pH值为1.20，为达到加速腐蚀的目的加入约5倍于文献[6]的离子量，最后将溶液与硅藻土充分均匀混合；最终，取适量该模拟土壤105 ℃烘干6 h，然后土壤按水土比1∶1浸出，测得pH值为4.00，含水量为39.3%，得到理化数据如表1。

埋片实验用两种试样尺寸为50 mm×25 mm×5 mm和10 mm×10 mm×5 mm，材料主要成分如表2所示。试样经打磨后用丙酮和去离子水除油、清洗、吹干后用精度0.1 mg分析天平称重。将Q235钢和编号A钢分别埋入土壤中，平行试样3片。SJH01可程式湿热试验箱控制实验温度40 ℃，湿度90%。实验中每天称量实验槽补充水分，以保证土壤含水量的恒定。实验周期为：3，7，15，30和60 d。每周期结束后取出试样，拍摄表面宏观形貌，再用除锈液 (500 mL 盐酸+500 mL 去离子水+15 g六次甲基四胺+3 g苯丙三氮唑) 除锈、清洗、吹干、称重，计算得到失重和年腐蚀深度数据，并用S4300全场发射扫描电镜 (SEM) 观察微观形貌和截面形貌。

将腐蚀60 d后的小试样 (10 mm×10 mm×5 mm) 用环氧树脂密封固定，然后对其截面轻轻打磨和抛光即可进行检测。分析仪器为JY-HR800型显微拉曼光谱仪，镜头为50倍焦距，激光器激发波长为532 nm，功率0.05 mW，孔径100 μm，光斑直径865 μm，波数范围100~1000 cm^{-1}。

采用Princeton Applied Research Paratat 273A电化学工作站完成Tafel极化曲线测试。试样 (尺寸10 mm×10 mm×5 mm) 为工作电极，铂片为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。Tafel极化曲线的电位扫描范围为：±0.25 V (*vs* OCP)，扫描速率0.50 mV/s，在实验前对裸钢和埋片腐蚀7 d时各测试一次。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀形貌与失重

腐蚀初期 (3 d)、短期 (15 d) 和后期 (60 d) 的试样表面形貌如图1所示。腐蚀初期，两种钢表面均出现尺寸较小的腐蚀斑、深度较浅的腐蚀坑，零星分布在基体表面；随时间延长，腐蚀面积和深度逐渐增大，腐蚀发展连成片，棕黄色和黑色腐蚀产物堆积，与硅藻土颗粒紧密结合。至60 d时，Q235钢试样表面基本全覆盖了腐蚀产物，达90%以上，A钢表面仍有约40%的光亮区域。利用Photoshop cs5软件大致

表1 模拟酸性土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical property of simulated soil

Content / g·L^{-1}	$CaCl_2$	NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	KNO_3	$NaHCO_3$
Literature	0.0111	0.0468	0.0142	0.0197	0.0293	0.0151
Experiment	0.0592	0.2496	0.0757	0.1051	0.1563	0.0805

表2 实验钢的化学成分

Table 2 Chemical compositions of experiment steels

(mass fraction / %)

Number	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
Q235	0.17	0.14	0.42	0.019	0.015	0.16	Bal
A	0.0028	＜0.01	0.016	0.005	0.0054	0.94	Bal

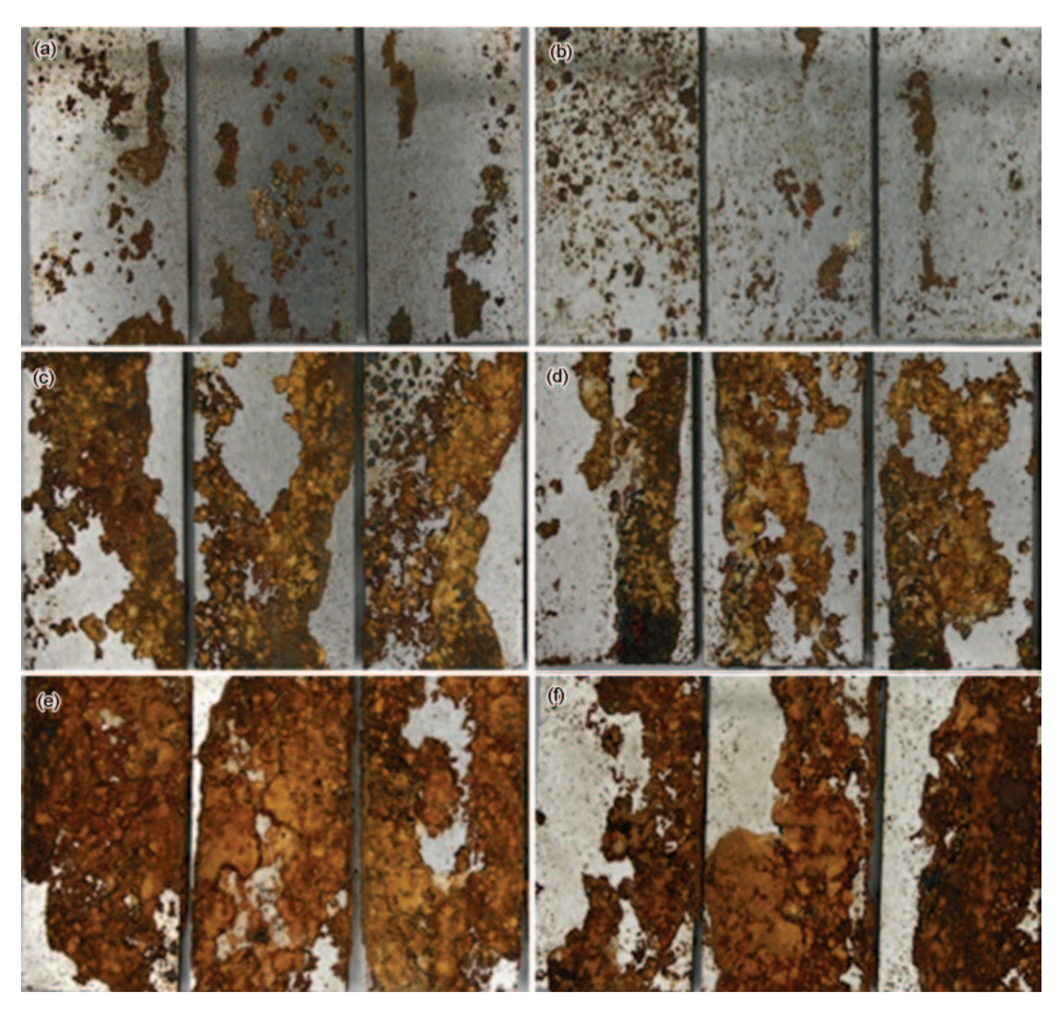


图1 两种钢不同周期下的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion macrographs of Q235 steel (a, c, e) and A steel (b, d, f) for 3 d (a, b), 15 d (c, d) and 60 d (e, f)

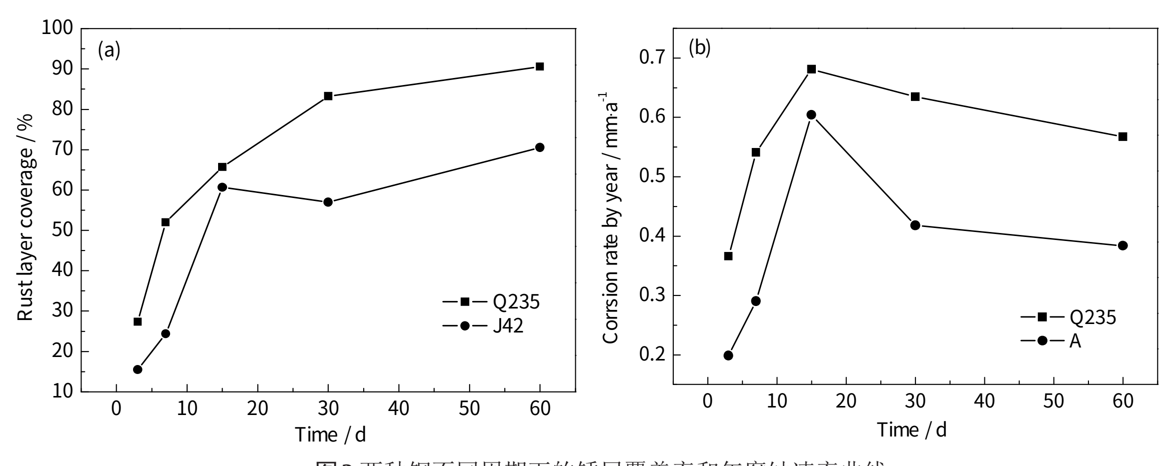
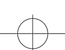


图2 两种钢不同周期下的锈层覆盖率和年腐蚀速率曲线

Fig.2 Curves of rust layer coverage (a) and corrosion rate (b)

统计各周期锈层覆盖率，如图2a。整个腐蚀过程从初期到末期，是从局部腐蚀逐渐发展为全面腐蚀。计算得到腐蚀的深度指标 (mm/a)，用来表示其年腐蚀速率，曲线如图2b。可以看出，两者年腐蚀速率均呈现先升高后降低的趋势，这是由于实验前期试样表面存在氧化膜，在腐蚀初期氧化膜不断遭到溶解破坏，基体逐渐裸露，腐蚀速率加快；随着反应的进行，腐蚀过程腐蚀产物的不断增加、堆积，产物层变厚，基体与腐蚀介质隔离，基体得到一定保护，从而腐蚀速率下降。短周期 (3 d) 时，Q235钢表现出比A钢大的腐蚀速率，腐蚀首先发生在夹杂、位错等处，A钢的杂质元素含量较Q235钢的少，钢的纯净



度高，且含较高的Cr含量，故腐蚀前期A钢的腐蚀发展较慢。

图3是腐蚀60 d时，经超声波震荡清洗后的外部锈层与刮去外部锈层后的腐蚀产物SEM像。可以看出，外部锈层呈团簇状分布，疏松多孔，相当一部分已经出现裂纹、脱落，不具保护性；内部锈层与基体紧密结合难以除去，表面存在许多细长的裂纹，腐蚀性离子可以通过裂缝深入基体表面与之发生反应，从而诱发局部腐蚀。另外，内部锈层也呈现不同的形貌特征，Q235钢腐蚀产物相互交错、呈细长针状分布；A钢腐蚀产物则呈细小绒毛状，紧密排布。刮去外锈层后附着在Q235钢基体的锈层为黑色，而A钢的为灰绿色，可能生成不同腐蚀产物，需进一步分析。

3.2 激光拉曼光谱测试结果及分析

两种钢在腐蚀60 d时的腐蚀产物截面形貌如图4，激光拉曼光谱测试结果如图5和6所示。由图4可知，锈层均出现较为明显的分层现象，即外锈层疏松多孔，内锈层致密。对拉曼光谱特征峰标定[7]，两种钢的外部锈层产物基本一致，Q235钢中有α-FeOOH和α-Fe_2O_3的特征强峰，较弱的Fe_3O_4和γ-FeOOH特征峰；而A钢中存在α-FeOOH、Fe_3O_4和γ-FeOOH的特征强峰。Fe_3O_4和Fe_2O_3的标准生成吉布斯自由能ΔG_f^θ分别为−822.16和−1117.13 kJ·mol^{-1}[8]，在Fe的

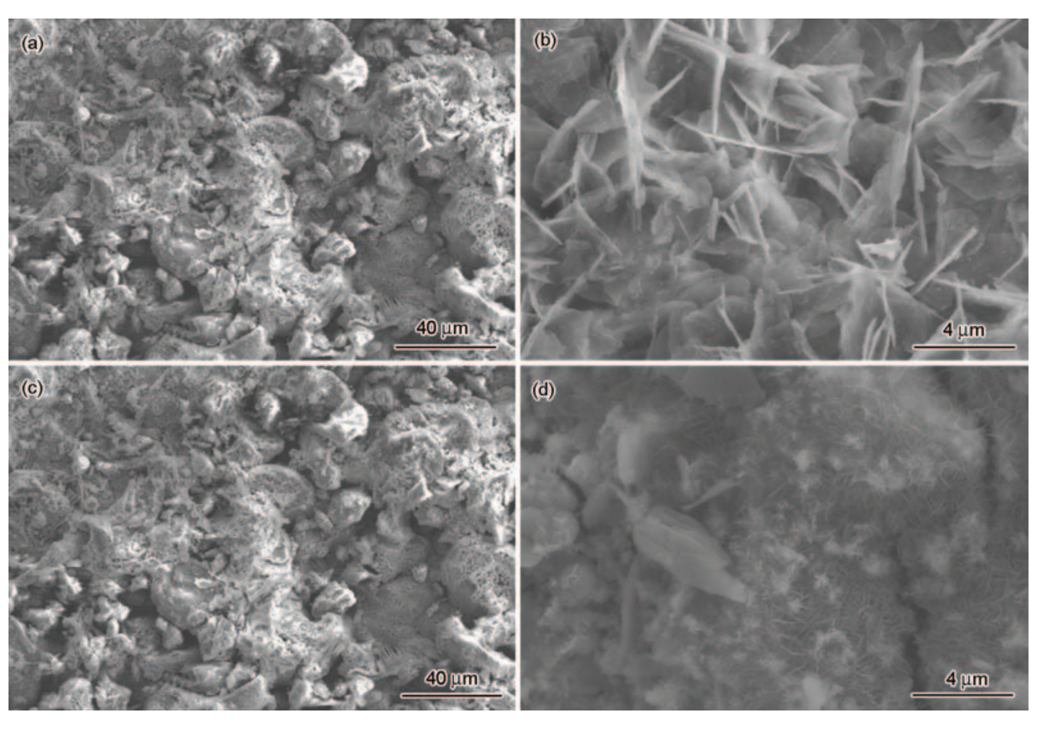


图3 两种钢内外锈层的SEM像

Fig.3 SEM micrographs of outer layer (a, c) and inner layer (b, d) of Q235 steel (a, b) and A steel (c, d)

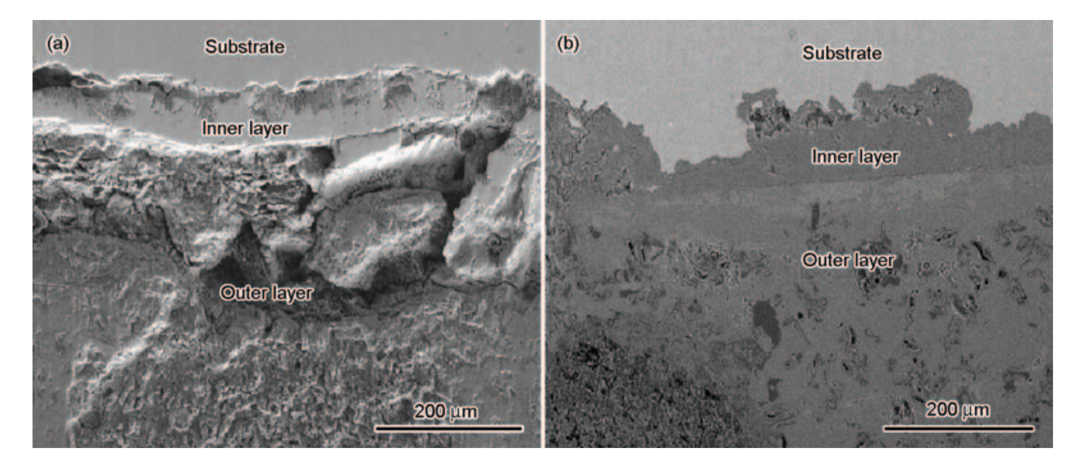
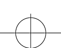


图4 Q235钢和A钢的腐蚀产物截面形貌

Fig.4 Section morphologies of corrosion products of Q235 steel (a) and A steel (b)



氧化物中两者的自由能较低，也是稳定的腐蚀产物。当腐蚀产物逐渐覆盖基体表面时，稳定的Fe_3O_4和Fe_2O_3能减缓腐蚀速率，是具有一定保护性外锈层[7]。

内锈层的特征峰区别较大，A钢中基本均为α-FeOOH特征峰，而Q235钢中α-FeOOH和Fe_3O_4是构成内锈层的主要产物，还有较弱的γ-FeOOH特征峰。针铁矿 (α-FeOOH) 是腐蚀过程中的一种主要产物，其形貌为针状或棒状，标准吉布斯自由生成能$\triangle G_f^{\theta}$=−495.748 KJ·mol^{-1}，低于纤铁矿 (γ-FeOOH) 的−470.25 KJ·mol^{-1}，因此在热力学上前者更稳定些[8]。此外，针铁矿具有很好的连续性和致密性，是公认的保护性腐蚀产物[9]，其为正交晶系结构，而γ-FeOOH为斜方晶系，虽同为正交晶系，但较之不稳定[10]。Asami等[11]的研究中将α/γ*的含量比值大小作为衡量锈层保护性好坏的一个指标，认为该比值越大，表明锈层保护性越好。这里α指α-FeOOH，γ*包括γ-FeOOH、β-FeOOH和Fe_3O_4。Raman光谱中未发现β-FeOOH，这是因为β-FeOOH的形成被认为与卤素离子Cl^-、F^-有关，且通常在海滨等高盐含量土壤环境下锈层中存在[11]。内锈层XRD半定量物相分析结果如表3，表明A钢因保护性锈层成分α-FeOOH比例大而呈现良好的耐蚀性能。

通常Fe的腐蚀产物有氧化物和羟基氧化物两类，但以FeO的吉布斯自由能最高 (−290.16 KJ·mol^{-1})，属热力学不稳定相，一般情况下各腐蚀产物按以下顺序生成：FeO，$Fe(OH)_2$，γ-FeOOH，α-FeOOH，Fe_2O_3和Fe_3O_4。在酸性土壤中，阳极、阴极反应可以表示为：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

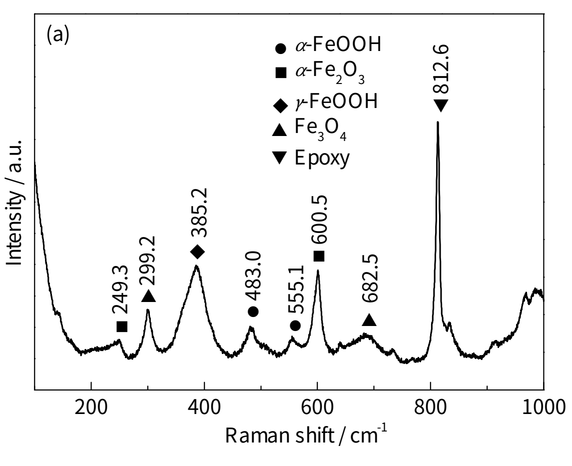
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O,\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (2)$$

阳极反应生成的Fe^{2+}在含氧的酸性土壤环境下生成FeO和$Fe(OH)_2$，均不稳定，随后被氧化成FeOOH，其中α-FeOOH和γ-FeOOH是较稳定的两种

表3 内锈层相结构的比例

Table 3 Phase structure proportion of inner layer

Type	α-FeOOH	γ-FeOOH	Fe_3O_4	α-Fe_2O_3	α/γ*
Q235	37.13%	33.92%	20.47%	8.48%	0.59
A	62.20%	0	17.18%	20.62	1.65



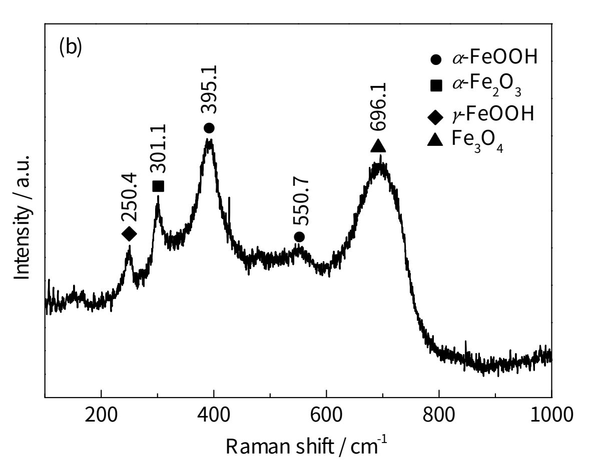
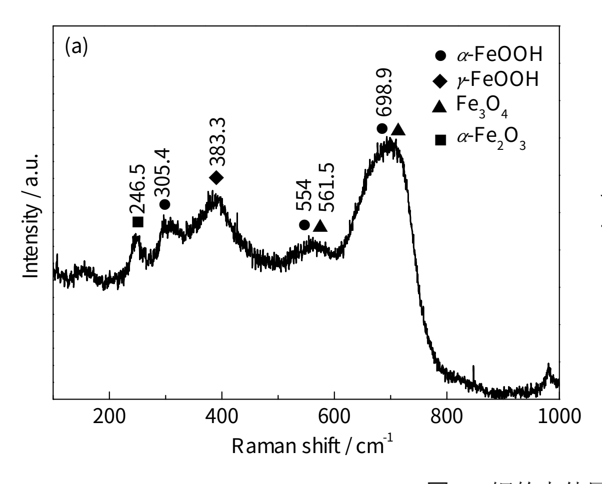


图5 Q235钢的内外层产物Raman谱

Fig.5 Raman spectra of outer layer (a) and inner layer (b) of Q235 steel



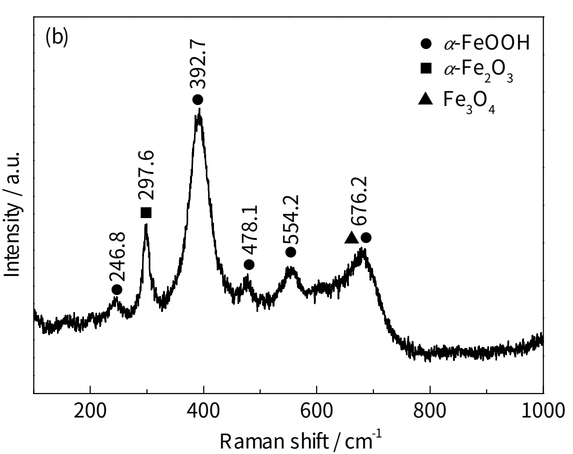
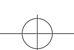


图6 A钢的内外层产物Raman谱

Fig.6 Raman spectra of outer layer (a) and inner layer (b) of A steel



晶型，最终形成稳定的腐蚀产物Fe_3O_4和Fe_2O_3。反应如下：

$$Fe^{2+} + 1/2O_2 \rightarrow FeO \quad (3)$$

$$FeO + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2,\ Fe^{2+} + 2H^+ + O_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (4)$$

$$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeOOH + H_2O \quad (5)$$

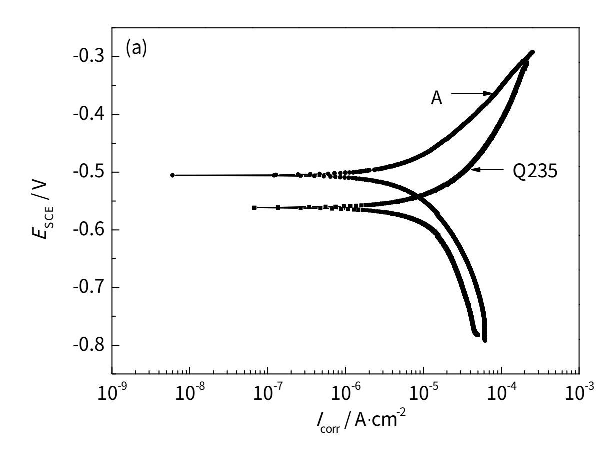
$$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O \quad (6)$$

$$2FeOOH + Fe^{2+} + 1/2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O \quad (7)$$

在酸性较强的土壤介质中阴极存在着氧去极化和氢去极化两类反应[12]，随腐蚀的不断深入，进行着上述 (3)~(5) 的反应，产物层变厚，愈来远离基体，传质变得困难，阴极反应受抑制。最先生成的FeOOH部分逐渐脱水形成Fe_2O_3，或与周围阳极溶解生成的Fe^{2+}反应得到黑色的Fe_3O_4，构成外锈层产物成分；而靠近基体部分的FeOOH脱水速度要缓慢得多，主要成分还是以FeOOH为主。

3.3 Tafel极化曲线分析

在模拟酸性土壤中进行极化曲线测试，如图7，采用Powersuit软件拟合，得到不同状态下两种钢的自腐蚀电位及电流密度值，结果如表4。可以看出，两种钢在土壤中腐蚀前后具有相似的极化行为，电



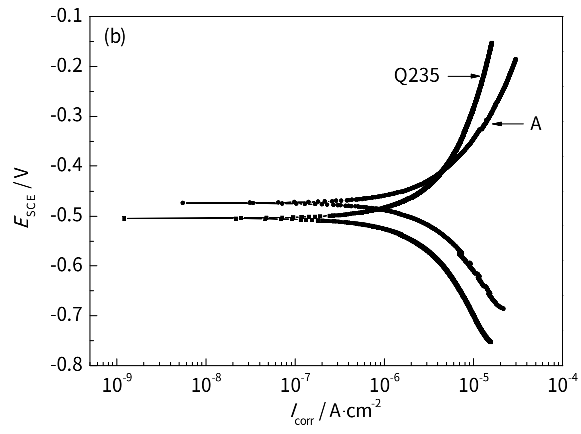


图7 裸钢和带锈的试样在模拟酸性土壤中的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of bare steel (a) and rusty steel (b) in simulated soil

表4 Tafel极化曲线的拟合结果

Table 4 Fitting results of polarization curves

Type	Corrosion time / d	I_{corr} μA·cm^{-2}	E_{SCE} V
Q235	0	30.13	−0.561
	7	14.21	−0.504
A	0	9.676	−0.505
	7	4.269	−0.473

极过程都由活化控制。腐蚀后阴极极化曲线变化不大，但阳极极化曲线变陡，表明极化阻率变大，致密的锈层使得金属溶解的阳离子和传质电子传输困难，由于腐蚀产物的形成、变厚，反应传质变得困难，阴极反应受抑制，基体表面金属阳离子的积累，使得腐蚀后自腐蚀电位均发生正移，电流密度减小，且两者相差近一个数量级，从腐蚀动力学角度说明A钢耐蚀性好[13]。腐蚀后两种钢的自腐蚀电位顺序为$E_{Q235} < E_A$，电流密度顺序为$I_{Q235} > I_A$，Q235钢因其锈层疏松多孔，致密的保护性锈层成分α-FeOOH比例少，使得金属阳离子和电子转移容易，电化学腐蚀易进行。

4 结论

(1) 以硅藻土为腐蚀介质，模拟酸性土壤环境中低合金钢的腐蚀过程，Q235钢和A钢呈现腐蚀速率先快后慢的相似腐蚀行为和规律，腐蚀过程均由局部腐蚀逐步发展为全面腐蚀，且Q235钢的年腐蚀速率约为A钢的1倍。

(2) 两种钢的锈层均出现分层现象。外锈层疏松多孔，易脱落，且成分大致相同，主要为α-FeOOH、Fe_3O_4、Fe_2O_3、γ-FeOOH；内锈层成分差别较大，A钢因含较多致密的具有保护性的α-FeOOH，从而能够减缓腐蚀速率。

(3) 在模拟酸性土壤中A钢相比Q235钢具有更正的自腐蚀电位，更小的腐蚀电流密度，因而Q235钢更易发生腐蚀，遭受破坏。

参考文献

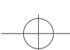
[1] 闫爱军, 陈沂, 冯拉俊. 几种接地网材料在土壤中的腐蚀特性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(3): 197

[2] 廖景娱, 刘均泉, 孙嘉瑞等. 碳钢在华南酸性土壤中的腐蚀行为研究 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2001, 29(4): 70

[3] 董超芳, 李晓刚, 武俊伟等. 土壤腐蚀的实验研究与数据处理 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 154

[4] 姜玉芝, 贾嵩阳. 硅藻土的国内外开发应用现状及进展 [J]. 有色矿冶, 2011, 27(5): 31

[5] 苏航, 闫爱军, 陈小平等. 一种模拟土壤腐蚀过程的加速腐蚀测试方法 [P]. 中国: CN1033084438, 2015



[6] 刘智勇, 翟国丽, 杜翠薇等. X70钢在鹰潭酸性土壤中的应力腐蚀行为 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2008, 40(2): 76

[7] Townsend H E, Simpson T C, Johonson G L. Structure of rust on weathering steel in rural and industrial environments [J]. Corros. Sci., 1994, 50(7): 546

[8] 聂向晖, 李云龙, 李记科等. Q235碳钢在滨海盐土中的腐蚀形貌、产物及机理分析 [J]. 材料工程, 2010, (8): 24

[9] Kamimura T, Hara S, Miyuki H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments [J]. Corros. Sci., 2006, 48(9): 2799

[10] 熊慧欣, 周立祥. 不同晶型羟基氧化铁 (FeOOH) 的形成及其在吸附去除Cr (VI) 上的作用 [J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(6): 559

[11] Asami K, Kikuchi M. In-depth distribution of rust on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years [J]. Corros. Sci., 2003, 45(11): 2671

[12] 金名惠, 黄辉桃. 金属材料在土壤中的腐蚀速度与土壤电阻率 [J]. 华中科技大学学报, 2001, 29(5): 103

[13] 米丰毅, 王向东, 陈小平等. 海洋大气环境下低碳稀土钢耐蚀性能的研究 [J]. 稀土, 2011, 32(4): 19

